



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 054 105  
A1

5

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 81106925.1

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 G 63/46

⑭ Anmeldetag: 04.09.81

⑩ Priorität: 10.12.80 AT 5988/80

⑪ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
23.06.82 Patentblatt 82/25

⑫ Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑯ Anmelder: Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft

A-8402 Werndorf(AT)

⑰ Erfinder: Leitner, Wolfgang, Dr.  
Fellingerstrasse 13  
A-8044 Graz(AT)

⑰ Erfinder: Tulacs, Laszlo, Dipl. Ing.  
Münzgrabengürtel 21  
A-8010 Graz(AT)

⑰ Erfinder: Zückert, Bertram, Dr.  
Krottendorferstrasse 90/19  
A-8052 Graz(AT)

⑲ Vertreter: Pitter, Robert, Dr. et al.  
Postfach 191 Leechgasse 21  
A-8011 Graz(AT)

⑳ Verfahren zur Herstellung von (meth)acrylsäuremodifizierten Polyesteren.

㉑ Es wird ein Verfahren zur Herstellung von durch energie-  
reiche Strahlung härtbaren (meth)acrylsäuremodifizierten  
Polyestern angegeben, wobei durch Verwendung von was-  
serdampfflüchtigen Inhibitoren sowie Bindung der freiblei-  
benden (Meth)acrylsäure durch Epoxidverbindungen unter  
Verwendung von Triphenylphosphin als Katalysator verbes-  
serte Produkte bei Erhöhung der Wirtschaftlichkeit erhalten  
werden.

EP 0 054 105 A1

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zur Herstellung von (meth)acrylsäuremodifizierten Polyester.

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 5 (meth)acrylsäuremodifizierten Polyester, die als Bindemittel in Formulierungen eingesetzt werden können, welche durch UV- bzw. Elektronenstrahlung gehärtet werden können.

Durch Strahlung härtbare Bindemittel auf Basis von linearen Polyester sind z. B. aus den DE-OSS 28 38 691 und 30 00 308 bekannt. In beiden Fällen werden die Hydroxylgruppen von linearen Polyester mit Acrylsäure verestert, um die für die Reaktion mit den als 2. Komponente eingesetzten Di- oder Polyacrylaten notwendigen Doppelbindungen einzuführen.

Die Schwierigkeit bei allen beschriebenen Verfahren liegt in der Entfernung der nicht reagierten Acrylsäure aus dem Reaktionsgemisch. Nach den genannten Literaturstellen sind dazu entweder komplizierte Abstossvorgänge und/oder langdauernde Veresterungsprozesse notwendig. 25 Gegebenenfalls können die Acrylsäurereste auch durch Vakuumdestillation entfernt werden.

Eine Schwierigkeit bei der Veresterung mit Acrylsäure besteht in der anteiligen Bildung von Polyacrylsäure in der Dampfphase bzw. im Rückflußkühlsystem, da in diesen Fällen bei Verwendung der üblichen Inhibitoren keine Stabilisierung erfolgt. Der Inhibitor befindet sich zwar in der Reaktionsmasse, nicht aber im darüberliegenden Dampfräum bzw. im Kühlsystem.

Ein weiterer Nachteil der bisher bekannten Acrylpolyester liegt in ihrer hohen Viskosität, die diese Produkte auch bei Vorliegen relativ niedrigmolekularer Grundpolyester aufweisen. In der DE-OS 28 33 691 wird zur Vermeidung dieses Nachteils vorgeschlagen, das für den Aufbau des Grundpolyesters verwendete Polyol und die Acrylsäure im Überschub einzusetzen, sodaß bei der Bildung des acrylierten Polyester neben diesem gleichzeitig ein Polyolacrylester ent-

steht, welcher als reaktives Verdünnungsmittel im System vorliegt. Abgesehen von der Unkontrollierbarkeit der nebeneinander ablaufenden Prozesse, kann dadurch eine Verfahrensstufe zur Entfernung der freigebliebenen Acrylsäure, z. B. durch Auswaschen, nicht vermieden werden.

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von strahlenhärtbaren Bindemitteln auf der Basis von (meth)acrylsäuremodifizierten Polyestern, bei welchem die genannten technologischen und wirtschaftlichen Nachteile vermieden werden und überdies keine umweltbelastenden acrylsäurehältigen Waschwässer anfallen.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von (meth)acrylsäuremodifizierten Polyestern, welche durch Strahlung gehärtet werden können, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen gesättigten, vorzugsweise primäre Hydroxylgruppen und gegebenenfalls Polyätherreste aufweisenden Polyester mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 500 und 3000 unter Rückfluß in Gegenwart mindestens eines wasserdampfflüchtigen Polymerisationsinhibitors bei 80 bis 140°C mit 30 bis 90 Mol-% (bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesters) Acrylsäure oder Gemischen aus Acrylsäure und Methacrylsäure versetzt und bis zu einem Reaktionsumsatz von mindestens 40 %, vorzugsweise 50 bis 70 % (bezogen auf die eingesetzte Säure) in Gegenwart eines Veresterungskatalysators reagiert, anschließend das gebildete Reaktionswasser im Azeotropverfahren mit Hilfe eines Kohlenwasserstofflösungsmittels mit einem Siedepunkt zwischen 60 und 130°C entfernt und nach Abziehen des Lösungsmittels gegebenenfalls unter Vakuum <sup>und/oder</sup> unter Verwendung einer Destillationskolonne die freigebliebene Acrylsäure mit einer der Säuremenge äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung von Triphenylphosphin als Katalysator bei 80 bis 120°C bis zu einer Säurezahl von maximal 10 mg KOH/g umsetzt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die Nachteile der bekannten Verfahren vermieden. Überdies werden durch die kurze Kreislaufphase und die gegebenenfalls zum Einsatz gelangende Destillationskolonne die Verluste an Acrylsäure in einem äußerst nied-

rigen, wirtschaftlich tragbaren Rahmen gehalten.

Die Verwendung eines wasserdampfflüchtigen Inhibitors, neben welchem vorzugsweise zusätzlich auch einer der üblichen nicht wasserdampf-  
5 flüchtigen Polymerisationsinhibitoren eingesetzt wird, verhindert die Polymerisation der verdampften und wiederkondensierten Acrylsäure an den Reaktorwänden <sup>und</sup> im Kühlsystem. Durch das Fehlen dieser uner-  
wünschten Polymerisate, welche natürlich auch zum Teil in die Reak-  
tionsmasse eingeschleppt werden, wird überdies die Viskosität der  
10 Reaktionsprodukte niedrig gehalten.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Möglichkeit zur Verwendung von Triphenylphosphin als Katalysator bei der Umsetzung der verbliebenen Acrylsäure mit der Epoxidverbindung.  
15 Dieser Katalysator, welcher in Gegenwart von Wasser nicht wirksam ist, ist für die erfindungsgemäß hergestellten Systeme besonders vorteil-  
haft. Abgesehen von seiner guten katalytischen Wirkung werden durch seine Gegenwart keine Verfärbungen in den aus den Reaktionsprodukten hergestellten Überzügen hervorgerufen. Überdies zeigt er eine gute  
20 Dunkelinhibitionswirkung und wirkt trotzdem unter Einwirkung von Elektronen- oder UV-Strahlung auslösend auf die Polymerisation.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren zur Verwendung gelangenden gesättigten Polyester weisen vorzugsweise primäre Hydroxylgruppen sowie gegebenenfalls Polyätherreste auf. Sie haben ein durchschnitt-  
25 liches Molekulargewicht von 500 bis 3000. Diese Vorprodukte werden in üblicher Weise durch Veresterung von Dicarbonsäuren und Diolen, sowie anteilig Triolen hergestellt, wobei in erster Stufe ein linearer Polyester mit endständigen Carboxylgruppen hergestellt wird, welcher  
30 in zweiter Stufe mit einer solchen Menge eines Polyols reagiert wird, daß der Polyester eine größere Anzahl endständiger primärer Hydro-  
xylgruppen aufweist. Durch den später auch im Endprodukt vorliegen-  
den Überschuß an Hydroxylgruppen wird auch eine gute Haftfestigkeit der aufgebrachten Überzüge gewährleistet.

Besonders vorteilhaft können dabei als Dicarbonsäuren Adipinsäure und Sebacinsäure sowie o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte eingesetzt werden. Als Diole kommen Mono-, Di- und Polyglykole vom Typ des Äthylen- oder Propylenglykols bis zu einem Molekulargewicht von etwa 3000 bzw. Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 oder Neopentylglykol zum Einsatz. Als Polyole dienen Rohstoffe wie Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder andere Polymethylolalkane.

10 Die nach bekannten Verfahren hergestellten, im wesentlichen linearen Polyester werden mit 30 bis 90 Mol-% (bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesters) Acrylsäure oder Gemischen aus Acrylsäure und Methacrylsäure versetzt und in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators, wie p-Toluolsulfonsäure, bis zu einem Reaktionsumsatz von mindestens 15 40 %, vorzugsweise 50 bis 70 % (bezogen auf die eingesetzte Säure) bei 80 bis 140°C verestert. Anschließend wird dem Ansatz ein Kohlenwasserstofflösungsmittel mit einem Siedepunkt oder Siedebereich zwischen 60 und 130°C zugegeben und das bei der Veresterung entstandene Reaktionswasser möglichst quantitativ in möglichst kurzer Zeit durch 20 azeotrope Destillation aus der Reaktionsmasse entfernt.

Bei der Veresterung der Hydroxylgruppen des Polyesters mit der ungesättigten Säure wird erfahrungsgemäß ein wasserdampfflüchtiger Inhibitor zugesetzt. Solche Inhibitoren sind z. B. Nitrobenzol, Nitrosobenzol, 2-Nitro-m-Kresol, 2-Nitro-dimethylanilin und andere Nitroaniline sowie Nitroanisole und Nitronaphthaline. In Mischung mit diesen wasserdampfflüchtigen Inhibitoren werden auch übliche Polymerisationsinhibitoren vom Typ des Hydrochinons oder der Hydrochinonmonoalkyläther eingesetzt. Erfahrungsgemäß wesentlich ist jedoch, daß mindestens 25 ein Teil der eingesetzten Inhibitorkombination wasserdampfflüchtig ist und damit die Polymerisation der Acrylsäure im Dampfraum bzw. im Kühlsystem auch unter technischen Bedingungen verhindert wird.

30 Die für die azeotrope Entfernung des Reaktionswassers geeigneten KW-Lösungsmittel sind z. B. die sogenannten Spezialbenzine, welche 35 Siedegrenzen zwischen 60 und 140°C (bei Anilinpunkten von ca. 60°C

und Kauri-Butanolwerten von ca. 3,5) aufweisen. Ebenso geeignet sind die unter den Namen Ligroin, Petroleumbenzine oder Petroläther handelsüblichen KW-Mischungen, Hexan, Heptan oder Mischungen dieser Lösungsmittel. Das eingesetzte Lösungsmittel wird anschließend, even-  
5 tuell unter Vakuum, aus dem Reaktionsgemisch entfernt, wobei Verluste an (Meth)acrylsäure gegebenenfalls durch den zusätzlichen Einbau einer Destillationskolonne verringert werden können.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird die freigebliebene Säure  
10 mit einer der festgestellten Säurezahl äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung von Triphenylphosphin als Katalysator bei 80 bis 120°C bis zu einer Säurezahl von max. 10 mg KOH/g umgesetzt. Bei der Berechnung wird jeweils eine Carboxylgruppe als Äquivalent für eine Epoxidgruppe in Rechnung gestellt.

15 Durch die Steuerung des Veresterungsgrades der Acrylsäure einerseits und durch die Auswahl von Mono- oder Polyepoxidverbindungen lassen sich die Eigenschaften des entstehenden Harzes bestimmen. Ein hoher Veresterungsgrad bewirkt im Endprodukt niedrige Anteile von Epoxy-  
20 acrylaten und in der Regel sehr gute Elastizität, während ein niedrigerer Veresterungsgrad einen höheren Epoxyacrylatanteil zur Folge hat. Die Filme zeigen dann hohe Oberflächenhärte, aber geringere Elastizität. Mit Hilfe des vorliegenden Verfahrens kann bei Bedarf ein sehr hoher Veresterungsgrad erreicht werden, der zu elastischen  
25 Produkten führt. Überdies kann dadurch ein hoher Anteil der meist teuren Epoxidverbindungen vermieden werden.

Als Mono- oder Polyepoxidverbindungen zur Reaktion mit der frei-  
gebliebenen Säure können z. B. Glycidylester von gesättigten oder  
30 ungesättigten Carbonsäuren, wie sie im Handel in großer Zahl ange-  
boten werden, eingesetzt werden. Ein günstiges Eigenschaftsbild kann dabei mit den Glycidylestern gesättigter  $C_9$  bis  $C_{11}$ -tert. Monocarbon-  
säuren (z. B. Cardura E <sup>(R)</sup>) erhalten werden. Vorteilhaft können auch  
35 Polyepoxidverbindungen auf Basis von Glycidyläthern von Bisphenol A, Bisphenol F, deren Derivaten oder von Phenol-Novoläken eingesetzt werden.

Die so hergestellten (meth)acrylsäuremodifizierten Polyester stellen relativ niedrigviskose Harze dar. Zur Verarbeitung werden sie in bekannter Weise mit weiteren monomeren Polyacrylaten versetzt und können entweder ohne weiteres durch Elektronenstrahlen oder nach 5 Zusatz von Photoinitiatoren durch UV-Strahlung vernetzt werden. Die Anlagen und Bedingungen für diese Härtungsmethoden sind aus der Literatur bekannt und bedürfen keiner weiteren Beschreibung.

Die mittels des erfundungsgemäßen Verfahrens hergestellten Überzugs-  
10 mittel ergaben Filme mit ausgezeichneten Eigenschaften, welche allen Anforderungen der Praxis voll entsprechen.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.  
Alle Mengenangaben beziehen sich, soweit nicht ausdrücklich anders 15 angegeben, auf Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

Herstellung der Hydroxylgruppen tragenden linearen Polyester.

Gemäß der in Tabelle 1 angegebenen Verhältnisse werden Dicarbonsäuren und Diole in einem mit Thermometer, Kreisläufeinrichtung und Inert-  
20 gaszufuhr ausgestatteten Reaktor gefüllt und unter leichter Inertgaszufuhr innerhalb von 3 bis 4 Stunden auf 170°C erhitzt. Durch Zugabe von Toluol wird bei dieser Temperatur ein Kreislauf eingerichtet und die Veresterung eine weitere Stunde fortgesetzt. Nach Zugabe des Polyols wird wieder langsam die Temperatur auf 170°C gebracht und 25 unter Kreislauf bis zu einer Säurezahl von weniger als 10 mg KOH/g verestert. Bei Verwendung flüchtiger Alkoholkomponenten hat sich der Einbau von Destillationskolonnen zur Vermeidung von Verlusten als günstig erwiesen.

30

	POLYESTER				
	A	B	C	D	E
Adipinsäure	102	73	102	88	117
THPSA (1)		31		15	
Diäthylenglykol		21	21		16
Neopentylglykol	16	42			31

POLYESTER					
	A	B	C	D	E
<u>Polyäthylenglykol</u> (2)				60	90
5 <u>Trimethylolpropan</u>	121	54	107	121	121
<u>OH / 1000 g</u>	6,7	6,3	6,0	5,3	6,1
(1) Tetrahydrophthalsäureanhydrid					
(2) Molekulargewicht ca. 600					
10 <u>Beispiele 1 - 6:</u> 1000 Tle eines der gemäß den oben genannten Angaben hergestellten Polyester werden mit der Acrylsäure (bzw. einer Mischung aus Acryl- und Methacrylsäure) in Gegenwart der Inhibitoren und p-Toluolsulfonsäure als Veresterungskatalysator bei ca. 125°C unter Rückflußkühlung solange gehalten, bis der gewünschte Umsatz erreicht ist. Anschließend wird das gebildete Reaktionswasser mittels des Kreislaufmittels entfernt und das Kreislaufmittel bei fallender Temperatur wieder abgezogen. Nach Bestimmung der Säurezahl wird die äquivalente Menge der Epoxidäverbindung zusammen mit 1 Tl Triphenylphosphin zugegeben und die Reaktion bei ca. 120°C bis zu einer Säurezahl von weniger als 10 mg KOH/g geführt.					
15					
20					

Die Angaben für die einzelnen Beispiele sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

BEISPIEL						
POLYESTER 1000 g	A	A	B	C	C	E
ACRYLSÄURE (g)	216	360	144	252	144	288
METHACRYLSÄURE (g)	-	-	-	-	69	52
MOL SAURE / 1000 g Polyester	3,0	5,0	2,0	3,5	2,0	4,0
INHIBITOR W (g)	1,5 WI					
INHIBITOR NW (g)	2,0 NWI					
p-TOLUOLSULFONSÄURE (g)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
KREISLAUFMITTEL	KL 1	KL 1	KL 2	KL 2	KL 2	KL 2
KREISLAUFTEMP. °C (max)	80	80	80	100	100	100
UMSATZ (Mol-% Acrylsäure) VOR KREISLAUFAUFPASE	59	58	60	57	65	58
UMSATZ (Mol-% Acrylsäure) NACH KREISLAUFAUFPASE	67	64	68	62	76	68
COOH / 1000 g IN						
REAKTIONSPRODUKT	0,61	1,32	0,56	1,06	1,042	0,99
EPOXIDVERBINDUNG MENGE (g)	226	342	122	253	109	243
TYPE	E 1	E 2	E 2	E 1	E 2	E 3
AUSBEUTE (100%iges Harz)	1440	1698	1265	1503	1252	1528
						1344
						1397
						1663

Erläuterungen zur Tabelle 2:

Inhibitor W : Wasserdampfflüchtiger Inhibitor

W I : Nitrobenzol

5 W II: 2-Nitrodimethylanilin

Inhibitor NW: nichtwasserdampfflüchtiger Inhibitor

NW I : Hydrochinon

10 NW II: Hydrochinonmonomethyläther

Kreislaufmittel: KL 1 : Petroläther (60 - 80°C)

15 KL 2 : Spezialbenzin (80 - 120°C)

Epoxidverbindung: E 1: Glycidylester von  $C_9-C_{11}$ -tert. Monocarbon-  
15 säuren (4,4 Epoxidgruppen/1000 g)

E 2: Flüssiges Epoxidharz auf Bisphenol A-Basis,  
Epoxid-Äquivalent ca. 190 = 5,3 Epoxidgruppen / 1000 g

E 3: Epoxy-Novolak-Harz, Epoxid-Äquivalent ca.  
20 180 = 5,5 Epoxidgruppen / 1000 g

Die Prüfung der gemäß den Beispielen hergestellten Produkte erfolgte  
nach Verdünnen mit Äthylhexylacrylat und Zusatz von 2,5 Gew.-% UV-  
25 Sensibilisator durch Bestrahlen einer 100  $\mu$ m Schicht (Naßfilm) mit  
einer HTQ-7-Lampe während 12 Sekunden. In allen Fällen wurden glän-  
zende und kratzfeste Überzüge erhalten.

Patentansprüche :

1. Verfahren zur Herstellung von (meth)acrylsäurenodifizierten Polyester, welche durch Strahlung gehärtet werden können; dadurch gekennzeichnet, daß man einen gesättigten, vorzugsweise primäre Hydroxylgruppen und gegebenenfalls Polyätherreste aufweisenden Polyester mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 500 und 3000 unter Rückfluß in Gegenwart mindestens eines wasser-dampfflüchtigen Polymerisationsinhibitors bei 80 bis 140°C mit 10 30 bis 90 Mol-% (bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesters) Acrylsäure oder Gemischen aus Acrylsäure und Methacrylsäure versetzt und bis zu einem Reaktionsumsatz von mindestens 40 %, vorzugsweise 50 bis 70 % (bezogen auf die eingesetzte Säure) in Gegenwart eines Veresterungskatalysators reagiert, anschließend 15 das gebildete Reaktionswasser im Azeotropverfahren mit Hilfe eines Kohlenwasserstofflösungsmittels mit einem Siedepunkt zwischen 60 und 130°C entfernt und nach Abziehen des Lösungsmittels, gegebenenfalls unter Vakuum <sup>und/oder</sup> unter Verwendung einer Destillationskolonne, die freigebliebene Acrylsäure mit einer der Säuremenge äquivalenten 20 Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung von Triphenylphosphin als Katalysator bei 80 bis 120°C bis zu einer Säurezahl von maximal 10 mg KOH/g umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Kombinationen aus wasser dampfflüchtigen und nicht wasser dampfflüchtigen Inhibitoren einsetzt.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0054105

Nummer der Anmeldung  
EP 81 10 6925

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>FR - A - 2 029 567 (TOAGOSEI)</u>  * Patentanspruch *  --	1	C 08 G 63/46
A	<u>EP - A - 0 002 866 (AKZO)</u>  * Patentansprüche 1-12 *  --	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 83, No. 12, 22. September 1975, Seite 44, Zusammenfassung 98556x COLUMBUS, OHIO (US) & JP - A - 75 46 791 (TOA GOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO.LTD.) 25.April 1975  * Zusammenfassung *  -----		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)  C 08 G C 08 L
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			<p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A: technologischer Hintergrund  O: nichtschriftliche Offenbarung  P: Zwischenliteratur  T: der Erfundung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D: in der Anmeldung angeführtes Dokument  L: aus andern Gründen angeführtes Dokument  &amp;: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort  DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche  16-03-1982	Prüfer  DECOCKER	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**